

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—103301

⑫ Int. Cl.⁸ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)6月14日
 H 01 C 7/02 6918—5 E
 C 04 B 35/46 6375—4 G 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 発明の要約

⑮ 特 願 昭57—212482
 ⑯ 出 願 昭57(1982)12月3日
 ⑰ 発 明 者 岡本雅子
 東京都品川区大崎2丁目1番17
 号株式会社明電舎内
 ⑱ 発 明 者 印南義之
 東京都品川区大崎2丁目1番17

号株式会社明電舎内

⑲ 発 明 者 倉元政道
 東京都品川区大崎2丁目1番17
 号株式会社明電舎内
 ⑳ 出 願 人 株式会社明電舎
 東京都品川区大崎2丁目1番17
 号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 志賀富士弥

明 細 書

1. 発明の名称

熱電抵抗素子

2. 特許請求の範囲

1. 一定量のセリウムを含有するチタン酸バリウムの酸化物を酸化処理してなる熱電抵抗素子。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱電抵抗素子に係り、特に電力用の熱電抵抗素子に関する。

熱電抵抗素子(正特性サーミスタ)は、抵抗が所定温度以上になると急激に増大するセラミック単結晶で、チタン酸バリウムを基材とし、これに1価または2価の金属酸化物をドーピングしてなり、酸化物の添加にかいては、定数酸化熱体、酸化スズ、酸化鉛、酸化セリウムまたは酸化ランタン素子とし

て使用されている。

しかし、上述した熱電抵抗素子は、電力用(大電流用)の抵抗素子として用いる場合には、室温における比抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と大いために、通電の通電時における消費電力が過大となる問題があるとともに、セラミックからなるために、事故時における経路電圧により急激に温度上昇して危険化する等の問題がある。

本発明は上述した問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、室温における比抵抗を小さくしかつ機械的強度を高めることにより、電力用の抵抗素子として使用し得るようにした熱電抵抗素子の提供にある。以下図面を参照してこの発明の実施例を詳細に説明する。

本発明に係る熱電抵抗素子は、たとえば図1中

にかけるとやがて顔料を溶解すべくその溶解剤に溶解される電力用炭素質粒子として用いられるもので、チタン酸バリウム粉末に1～30重量部のニッケルの粉末を混合した混合粉末の成形体を、真空、還元性または不活性雰囲気中において1150～1500℃の温度で焼結し、この焼結体を酸化性雰囲気中において300～1450℃の温度で酸化処理してなる。

ここで、チタン酸バリウムに対するニッケルの割合が30重量部を超える場合には焼結が困難となるものであり、また、上述した範囲の温度で焼結することにより、チタン酸バリウム粉末中に介在されるニッケルの粉末が、焼結を促進するとともに、結合剤として焼結するため粒子の微細な粒度が与えられるものである。さらに、焼結体を

シユの粉を過して-250メッシュのニッケルの粉末を得る。

ついで、-30メッシュのチタン酸バリウム粉末と1～30重量部の-250メッシュのニッケルの粉末とをガラス製V型製粉混合機によりアルコール（試薬特級エタノール）を用いて均一に混合されるように30～60分間混合し、しかる後にアルコールを蒸散、乾燥により除去して乾燥した混合粉末とする。

上述した混合粉末を金型に入れるとともに250kg/cm²の圧力で加圧し、焼結による収縮を考慮した所定の面積と厚さを有する円板状の成形体を作り、この成形体を焼結炉（アルミナ）のアーチに入れ、不活性雰囲気（アルゴンガス）中において1150～1500℃（好ましくは1250～1350℃）の

特開昭59-103301(2)

酸化処理するのは、炭素の表面における比抵抗 R_s に対する焼結時の比抵抗 R_t の比 R_t/R_0 を高めるためであるが、1450℃の温度を越えるとニッケルが酸化して表面における比抵抗 R_s が高くなるので避けなければならぬ。

上述した炭素質炭素粒子の製造は、まず、粒度1μm以下が90～100%であるチタン酸バリウムの粉末に純水を加え、これをプラスチック容器（テフロンコーティング）のボールミルに入れ、8～12時間のめり球状玉石を用い、毎分75～80回転でボールミルを8～30時間運転して粉砕し、しかる後に120℃の空気中で2時間以上乾燥してメッシュの篩を過して-30メッシュのチタン酸バリウムの粉末を得る。

また、粒度99.9%ニッケルの粉末を250メシ

温度で0.5～10時間かけて焼結する。

なお、加熱、冷却時の昇降速度は、300℃/h以下で、200℃/hが特定の安定化、生成性の面から適当である。また、焼結雰囲気は、不活性雰囲気に限らず真空または還元性雰囲気（水素ガス）でもよいものである。

最後に、上述した焼結体を空気中において900～1450℃の温度で0.5～10時間かけて酸化処理すると所定の炭素質炭素粒子が完成する。

なお、酸化処理時の昇降速度は、焼結時の割合と同様に300℃/h以下で行なわれるものである。また、酸化処理の雰囲気は、空気に限らず酸素リッチな空気中または酸素中等の酸化性雰囲気であればよいものである。

以上の製造方法によつて得られた炭素質炭素粒子

(直径30mm、長さ10mm)の焼結炉、素体のR-T特性影響を与えるのを避けるべくIR-04の合金粉末ペーストを銅毛塗りして電極を形成して測定したR-T特性の従来のものと比較は第1図に示すようになった。すなわち、第1図は焼結炉温度T(℃)、焼結抵抗抵抗R($\Omega \cdot cm$)を対数スケールでとつたもので、曲線Aで示すのは、チタン酸バリウム粉末の成形体を空気中において1250℃の温度で1時間かけて焼結したもの、曲線Bで示すのは、チタン酸バリウムの粉末の成形体をアルゴンガス中において1250℃の温度で1時間かけて焼結したもの、また曲線Cで示すのは、チタン酸バリウムの粉末の成形体をアルゴンガス中において1250℃の温度で1時間かけて焼結し、かつこの焼結体を空気中において1250℃の温度で1時

特開昭59-103301(8)

間かけて酸化処理したもの、そして曲線Dで示すのは、チタン酸バリウムとニッケルとの混合粉末の成形体をアルゴンガス中において1250℃の温度で1時間かけて焼結し、かつこの焼結体を空気中において1250℃の温度で1時間かけて酸化処理した本発明に係るもののR-T特性である。

したがって、本発明に係る焼結抵抗素子の製造における抵抗は、約4 $\Omega \cdot cm$ 程度となり、従来のものに比して約1/2と小さくなることとなる。

また、本発明に係る焼結抵抗素子は、チタン酸バリウムに対するニッケルの添加(含有)割合(重量%)を酸化した場合(酸化処理:1250℃)、常温における抵抗R₀($\Omega \cdot cm$)および高温における抵抗R₁に対するある温度(240℃)の抵抗R₂($\Omega \cdot cm$)の比R₂/R₀は、それぞれ第2

図例および第2図例に示すようになった。

したがって、チタン酸バリウムに対するニッケルの含有量は、1~30重量%が良好な結果をもたらすことが判る。

さらに、本発明に係る焼結抵抗素子は、チタン酸バリウムに対するニッケルの添加量を10重量%とし、酸化処理の温度T(℃)を酸化した場合、常温における抵抗R₀($\Omega \cdot cm$)および高温における抵抗R₁に対するある温度(240℃)の抵抗R₂($\Omega \cdot cm$)の比R₂/R₀は、それぞれ第3図例および第3図例に示すようになった。

したがって、酸化処理温度は、900~1450℃の範囲が良好であることが判る。なお、1450℃を越えると高温における抵抗R₁が急激に大きくなるので避けるなければならない。

また、成形体の焼結温度T(℃)と素子の密度ρ(g/cm³)との関係は、第4図に示すようになった。

したがって、焼結温度は、1250~1350℃の範囲が好ましく、製品のコンパクト化を図り得ることが判る。

また、焼結抵抗素子の機械的強度の向上は、前述した如くニッケルがチタン酸バリウムの粒子を結合する結合剤の役目を果たすとともに、素子自体の焼結強度の向上に寄与し、熱膨張率が低められることによるものと思われる。

以上の如く本発明は、1~30重量%のニッケルを含有するチタン酸バリウムの焼結体を酸化処理してなる焼結抵抗素子であるから、従来のものに比して常温における抵抗値を大巾に小さくすると

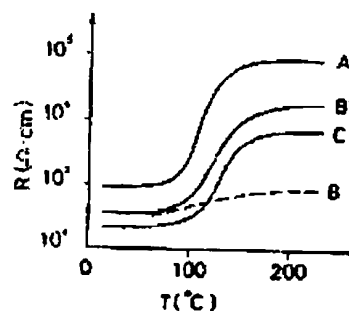
とができるとともに、機械的強度を向上することができ、ひいては電力用炭素素子として用いることができる等の効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

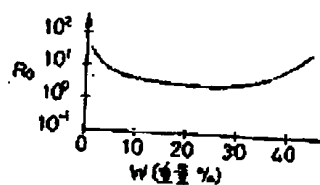
第1図は本発明に係る炭素炭化素子と従来のものとを比較した $R-T$ 特性図、第2図(a)および第2図(b)はそれぞれチタン酸バリウムに対するニッケルの含有割合を変化した場合の荷重における比抵抗および密結における比抵抗に對する所定温度における比抵抗の比を調べた特性図、第3図(a)および第3図(b)はそれぞれ酸化処理温度を変化した場合の常温における比抵抗および密結における比抵抗に對する所定温度における比抵抗の比を調べた特性図、第4図は荷結温度と素子の密度とを関係させた特性図である。

特開59-103391(4)

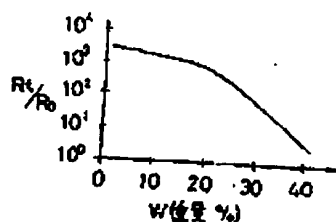
第1図



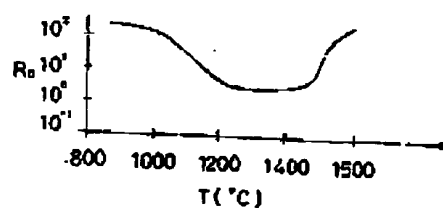
第2図(a)



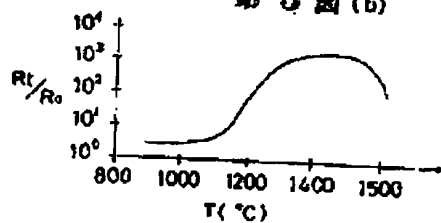
第2図(b)



第3図(a)

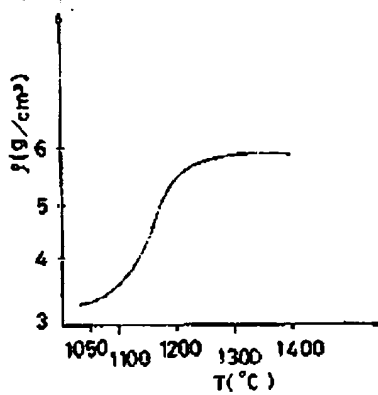


第3図(b)



特開2005-103301 (B)

第 4 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)